

08.10.2004

JP04/15309

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

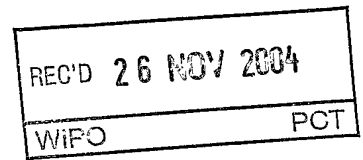
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 4月 6日
Date of Application:

出願番号 特願2004-112166
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-112166]

出願人
Applicant(s): グンゼ株式会社
宇部興産株式会社

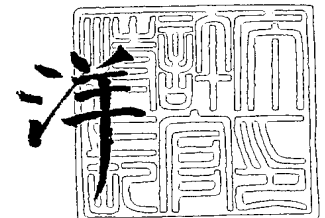


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 1612004JP
【提出日】 平成16年 4月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/18
C08G 73/10
G03G 7/00
G03G 15/16

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社 研究開発セ
ンター内
【氏名】 西浦 直樹

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社 研究開発セ
ンター内
【氏名】 鞍岡 隆志

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社 研究開発セ
ンター内
【氏名】 丸市 直之

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社 研究開発セ
ンター内
【氏名】 吉田 勉

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社 研究開発セ
ンター内
【氏名】 金武 潤也

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社
宇部ケミカル工場内
【氏名】 村上 徹

【特許出願人】
【識別番号】 000001339
【氏名又は名称】 グンゼ株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代理人】
【識別番号】 100065215
【弁理士】
【氏名又は名称】 三枝 英二
【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】
【識別番号】 100076510
【弁理士】
【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】
【識別番号】 100086427
【弁理士】
【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】
【識別番号】 100099988
【弁理士】
【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】
【識別番号】 100105821
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】
【識別番号】 100099911
【弁理士】
【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】
【識別番号】 100108084
【弁理士】
【氏名又は名称】 中野 睦子

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-106053
【出願日】 平成15年 4月10日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001616
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0314407

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル 15～55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル 85～45 モル%とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 2】

非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル 15～55 モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル 85～45 モル%とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液に、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量 100 重量部に対し 1～35 重量部のカーボンブラックが分散された半導電性のモノマ混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の製造方法により製造される電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミドフィルム。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無端管状ポリイミドフィルムの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、改良された非導電性又は半導電性の無端管状ポリイミドフィルムの製造方法に関する。該半導電性の無端管状ポリイミドフィルムは、例えば電子写真方式の中間転写ベルトとして使用される。

【背景技術】

【0002】

非導電性の管状ポリイミドフィルムは、一般にベルト形状に加工されて、例えば、加熱物品の搬送用ベルトとして用いられ、電子写真方式の定着用ベルトとして用いられることは良く知られている。

【0003】

また、非導電性管状ポリイミドフィルムに、導電性カーボンブラックを混合分散した半導電性の管状ポリイミドフィルムが、例えば、複写機、プリンター、ファクシミリ、印刷機用の中間転写ベルトとして用いられている。

【0004】

そして、これらの非導電性及び半導電性の管状ポリイミドフィルムの製法としては、所定の成形材料を一旦フラット状のフィルムに成形した後フィルムの両端を繋いで管状に加工する方法、遠心注型によって一挙に無端の管状フィルムに成形する方法が知られている。また、この遠心注型を実質的無遠心力下で実施して成形することも、例えば本願出願人による特許文献1に記載されている。

【0005】

これらの管状ポリイミドフィルムの成形原料としては、一般に、ポリイミドのポリマ前駆体である高分子量（数平均分子量は通常10000～30000程度）のポリアミド酸（或いはポリアミック酸）溶液が用いられている。

【0006】

上記のポリアミド酸溶液は、具体的には例えば、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等の点対称位置に酸無水物基を結合する芳香族テトラカルボン酸二無水物と、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミンとの等モル量を、有機極性溶媒中でイミド化しない程度の低温で重縮合反応させて製造されている。

【0007】

ポリイミドフィルムの製法は、これらの成形原料であるポリアミド酸溶液を一旦製造し、これをポリアミド酸フィルムに成形して、最後にイミド化してポリイミドフィルムを得るという3工程を採用するのが通常であり、出発原料であるモノマから、直接、実質的に1工程でポリイミドフィルムに成形する方法は採られていない。

【0008】

しかし、上記の成形方法で得られるポリアミド酸溶液にはポットライフがあるため、保存により徐々に部分的ゲル化が起こり易いという欠点がある。このゲル化は、温度が高い程進行し易いが低温でも経時的に進行し、ゲル化が極微量あっても最終物であるポリイミドフィルムの物性に悪影響を与えることは勿論、平面性の悪化も招いてしまう。これが、導電性カーボンブラックを混合した該フィルムにあつては、電気抵抗のバラツキの増大にまで及んでしまう。

【0009】

また、ポリアミド酸樹脂は有機極性溶媒に対する溶解性に限度があり、高濃度化ができない（溶液中の不揮発分濃度としてせいぜい25重量%まで）という欠点もある。低濃度ポリアミド酸溶液では、一度により厚いフィルムを成形することが困難であることと、多く

の該溶媒を必要とするとともにその蒸発除去に多くの時間を必要とする。

【0010】

また、前記の通り3工程を必要とするので、全工程に要する時間とコストがかかり効率性及び経済性の観点からも改善の余地がある。

【0011】

ところで、前記のポリアミド酸溶液からのポリイミドフィルム成形に対して、新たな原料組成物を用いた成形方法が特許文献2に記載されている。これは、非対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルを主成分（具体的には2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸又はそのエステル60モル%以上）とする芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との等モルを混合した、モノマを主とする溶液組成物を用いる成形方法である。そして、特許文献2には、該溶液組成物をガラス板に塗布流延して加熱（80～350℃の間で段階的に昇温）してフラットフィルム成形に供する方法、銀粉、銅粉、カーボンブラック等を混合して耐熱導電ペーストに供する方法が開示されている。

【特許文献1】特開2000-263568号公報

【特許文献2】特開平10-182820号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、従来のポリアミド酸溶液を経て管状ポリイミドフィルムを成形する方法に替えて、芳香族テトラカルボン酸成分及び芳香族ジアミン成分からなる実質的モノマの状態の原料溶液を、回転成形機の回転ドラム内に直接供給して、実質的に1工程によって簡便且つ経済的に高品質の無端状（繋目なし）の非導電性又は半導電性の無端管状ポリイミドフィルムを成形する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定量の非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルと特定量の対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルとからなる芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することにより、高品質の無端管状ポリイミドフィルムを製造し得ることを見出した。

【0014】

また、本発明者は、特定量の非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルと特定量の対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルとからなる芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液に、特定量のカーボンブラックが分散された半導電性ポリイミド前駆体組成物を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することにより、高品質の半導電性無端管状ポリイミドフィルムを製造し得ることを見出した。

【0015】

これらの知見に基づいて、さらに研究を重ねることにより、本発明を完成するに至った。

【0016】

すなわち、本発明は以下の非導電性又は半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法を提供する。

【0017】

項1. 非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル15～55モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル85～45モル%とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

【0018】

項2. 非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル15～55モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル85～45モル%とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液に、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量100重量部に対し1～35重量部のカーボンブラックが分散された半導電性のモノマ混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法。

【0019】

項3. 項2に記載の製造方法により製造される電子写真方式の中間転写ベルトに用いられる半導電性無端管状ポリイミドフィルム。

【0020】

以下、本発明を詳述する。

【0021】

本発明の無端管状ポリイミドフィルム（以下、「管状PIフィルム」とも呼ぶ）は、特定の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分を成形原料とする。具体的には、本発明の半導電性管状PIフィルムは、特定の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分を成形原料とする。本発明の半導電性管状PIフィルムは、上記の成形原料に加え、導電性を付与するために所定量のカーボンブラック（以下、「CB」とも呼ぶ）を原料とする。

【0022】

芳香族テトラカルボン酸成分

成形原料である芳香族テトラカルボン酸成分としては、非対称性芳香族テトラカルボン酸成分（非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルの少なくとも1種）と対称性芳香族テトラカルボン酸成分（対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルの少なくとも1種）との混合物が用いられる。

【0023】

非対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ビフェニル核、アントラセン核等）に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物、或いは2個の単環芳香環（ベンゼン核等）が $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 等の基又は単結合で架橋された化合物に4個のカルボキシル基が点対象でない位置に結合した化合物が挙げられる。

【0024】

非対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸等が挙げられる。

【0025】

本発明で用いられる非対称性芳香族テトラカルボン酸エステルとしては、上記の非対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステル（ハーフエステル）を挙げることができ、具体的には、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基のうち2個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する2個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

【0026】

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける2個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等のジC₁₋₃アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

【0027】

上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルのうち、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステルが好ましく、特に、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく使用される。

【0028】

なお、上記非対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販又は公知の方法により製造することができる。例えば、対応する非対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物 1 に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくは C₁₋₃アルコール等）2（モル比）を反応させる等の公知の方法により容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。

【0029】

また、対称性芳香族テトラカルボン酸とは、単環若しくは多環の芳香環（ベンゼン核、ナフタレン核、ビフェニル核、アントラセン核等）に 4 個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物、或いは 2 個の単環芳香環（ベンゼン核等）が -CO-、-O-、-CH₂-、-SO₂-等の基又は単結合で架橋された化合物に 4 個のカルボキシル基が点対称な位置に結合した化合物が挙げられる。

【0030】

対称性芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸等が挙げられる。

【0031】

本発明で用いられる対称性芳香族テトラカルボン酸エステルとしては、上記の対称性芳香族テトラカルボン酸のジエステル（ハーフエステル）を挙げることができ、具体的には、上記対称性芳香族テトラカルボン酸の 4 個のカルボキシル基のうち 2 個のカルボキシル基がエステル化されており、かつ芳香環上の隣接する 2 個のカルボキシル基の一方がエステル化された化合物が挙げられる。

【0032】

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルにおける 2 個のエステルとしては、ジ低級アルキルエステル、好ましくはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等の C₁₋₃アルキルエステル（特に、ジメチルエステル）が挙げられる。

【0033】

上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルのうち、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジエチルエステル、2, 3, 5, 6-ベンゼンテトラカルボン酸ジメチルエステルが好ましく、特に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル、が好ましく使用される。

【0034】

なお、上記対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルは、市販又は公知の方法により製造することができる。例えば、対応する対称性芳香族テトラカルボン酸二無水物 1 に対し、対応するアルコール（低級アルコール、好ましくは C₁₋₃アルコール等）2（モル比）を反応させて容易に製造することができる。これにより、原料の酸無水物がアルコールと反応して開環して、芳香環上の隣接する炭素上にそれぞれエステル基とカルボキシル基を有するジエステル（ハーフエステル）が製造される。

【0035】

非対称性及び対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルの混合比は、非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルが 15~55モル%（好ましくは 20~50モル%）程

度であり、対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルが85～45モル%（好ましくは80～50モル%）程度で特定される。特に、非対称性及テトラカルボン酸ジエステルを20～50モル%程度、対称性芳香族テトラカルボン酸ジエステルを80～50モル%程度用いるのが好適である。

【0036】

なお、前記の対称性及び非対称性の芳香族テトラカルボン酸成分を配合することを必須とするのは、次の理由による。対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルのみでは、ポリイミドフィルムが結晶性を発現するため加熱処理中に被膜が粉化してしまいフィルム化することが出来ない。一方、非対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルのみでは、無端管状PIフィルムとして成形はされるが、得られた該フィルムの降伏強度と弾性率が弱く、回転ベルトとして使用した場合、駆動での応答性が悪いだけでなく、初期の段階でベルト伸びが発生してしまうなどの問題がある。

【0037】

これに対し、上記混合比からなる芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルを使用すると、極めて高い製膜性（成形性）が可能であり、しかも高い降伏強度と弾性率を有する半導電性の無端管状PIフィルムが得られる。

【0038】

また、非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルを添加することによりポリイミド酸分子が曲がって、フレキシブル性が生まれると考えられる。

【0039】

そして、前記の対称性と非対称性の芳香族テトラカルボン酸又はそのエステルの共存効果は、両者が前記に示した混合比の場合に最も有効に発揮される。

【0040】

芳香族ジアミン成分

芳香族ジアミン成分としては、1つの芳香環上に2個のアミノ基を有する化合物、又は2つ以上の芳香環（ベンゼン核等）が—O—、—S—、—CO—、—CH₂—、—SO—、—SO₂—等の基若しくは単結合で架橋された2個のアミノ基を有する化合物が挙げられる。具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルカルボニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン等が挙げられる。中でも、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。これらの芳香族ジアミン成分を用いることにより、反応がより円滑に進行すると共に、より強靱かつ高い耐熱性のフィルムを製造することができるからである。

【0041】

有機極性溶媒

実質的モノマ状態の混合溶液に用いる有機極性溶媒としては、非プロトン系有機極性溶媒が好ましく、例えばN-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と呼ぶ。）、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用される。これらのうちの1種又は2種以上の混合溶媒であってもよい。特に、NMPが好ましい。有機極性溶媒の使用量は、原料の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量100重量部に対し、65～300重量部程度（好ましくは、80～230重量部程度、更に好ましくは、100～200重量部程度）になるように決めればよい。

【0042】

カーボンブラック（CB）

本発明の半導電性管状PIフィルムを製造するにあたり、上記した各成分に加え、電気抵抗特性付与のためにCB粉体を使用される。カーボンブラックが用いられる理由は、他の一般に知られている金属や金属酸化物の導電材と比較して）調製されたモノマ混合溶液

との混合分散性と安定性（混合分散後の経時変化）に優れ、且つ重縮合反応への悪影響がないことによる。

【0043】

このCB粉体は、その製造原料（天然ガス、アセチレンガス、コールタール等）と製造条件（燃焼条件）とによって種々の物性（電気抵抗、揮発分、比表面積、粒径、PH値、DBP吸油量等）を有したものである。ストラクチャーの発達した導電指標の高いものは（これはアセチレンガスを原料として製造したCB粉体に多い）、比較的少量の充填量で所定の電気抵抗が得られるが、混合分散性はあまり良くない。導電指標は高くないが、PH値が低い酸化処理したCB粉体、揮発分を多く含有するCB粉体は、所定の電気抵抗に対して比較的多くの充填が必要となるが、混合分散性と貯蔵安定性に優れ、そして均質な電気抵抗を持つベルトが得られやすい。

【0044】

この導電性CB粉体は、通常平均粒子径が15~65nm程度であり、特にトナー複写機、カラー複写機等の電子写真方式の中間転写用ベルト用フィルム用途に用いる場合、平均粒子径20~40nm程度のものが好適である。

【0045】

例えば、チャンネルブラック、酸化処理したファーネスブラック等が挙げられる。具体的には、デグサ社製のスペシャルブラック4（PH3、揮発分14%、粒子径25nm）やスペシャルブラック5（PH3、揮発分15%、粒子径20nm）などが例示される。

【0046】

添加されるCB粉体の量は、実質的モノマ状態の混合溶液の成形原料である芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量100重量部に対し、1~35重量部程度（好ましくは5~25重量部程度）用いるのが好ましい。

【0047】

ここでCB粉体を上記の範囲で用いるのは、フィルムに半導電領域にある体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）（VR）及び表面抵抗率（ Ω/\square ）（SR）を付与するためである。なお、下限が1重量部程度以上であるのは十分な導電性を得るためにはこの程度の量が必要であるためであり、上限が35重量部程度以下であるのは、より低い抵抗を発現するとともに、成形性を維持しフィルム自身の物性の低下を防ぐためである。

【0048】

モノマ混合溶液の調製

芳香族テトラカルボン酸成分、芳香族ジアミン成分及び有機極性溶媒の所定量を混合して、成形用の実質的モノマ状態の混合溶液（以下、「モノマ混合溶液」とも呼ぶ）が調製される。本発明の非導電性管状PIフィルムと半導電管状PIフィルムとは、CB粉体の有無だけの差で、成形原料となるモノマ混合溶液は、両者同じ条件で調製される。その調製手順には特に制限はない。これは、本発明で用いられる芳香族テトラカルボン酸成分は、反応性の高い芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いる場合と異なり、低温（例えば30~40℃以下）でジアミン成分とは実質的に反応しないためであり、モノマ混合溶液を調製する上で有利な点の一つでもある。

【0049】

モノマ混合溶液は、上述した芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の略等モル量の反応比で有機極性溶媒に混合、溶解して調製される。これらの成分はモノマであるため有機極性溶剤に溶解しやすく、高濃度で均一に溶解させることができ、得られる溶液は実質的にモノマの状態で保持することができる。本発明は、該モノマ状態の混合溶液を成形原料として使用するものである。

【0050】

尚、ここで略等モル量とは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との重縮合反応が円滑に進行し、所定の高分子量のポリイミドが得られる反応比を意味する。また、該実質的モノマ状態とは、混合溶液中において各成分のほとんどがモノマの状態にあるという意味であるが、本発明に悪影響を与えない範囲でオリゴマー程度の低分子重縮合

反応物が少量含有していてもよい。

【0051】

また、有機極性溶媒の使用量は、原料の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量100重量部に対し、65～300重量部程度（好ましくは、80～230重量部程度、更に好ましくは、100～200重量部程度）になるように決めればよい。製造される実質的モノマ状態の混合溶液は、上記有機極性溶媒に溶解しやすい為、使用する溶媒の量を極力低減できるというメリットがある。

【0052】

以下、モノマ混合溶液の調製方法を例示する。

【0053】

第1例として、まず、前記した所定モル%の対称性及び非対称性の芳香族テトラカルボン酸成分を有機極性溶媒に混合し溶解させる。この溶液に、芳香族テトラカルボン酸成分と略等モルの芳香族ジアミン成分を攪拌しながら添加し、均一溶解して成形用のモノマ混合溶液とする。

【0054】

第2例として、前記の所定量の対称性芳香族テトラカルボン酸成分とこれと等モルの芳香族ジアミン成分からなる溶液と、所定量の非対称性芳香族テトラカルボン酸成分とこれと等モルの芳香族ジアミン成分からなる溶液を、各々別個に調製する。この各々の溶液を、2種の芳香族テトラカルボン酸成分が所定のモル%になるように混合して、成形用のモノマ混合溶液とする。

【0055】

第3例として、有機極性溶媒中に各々所定量の対称性及び非対称性の芳香族テトラカルボン酸成分、並びに芳香族ジアミン成分を同時に添加して、均一なモノマ混合溶液を調製する。

【0056】

本発明のモノマ混合溶液における不揮発分濃度は、従来のポリアミド酸溶液がせいぜい25重量%までであるのに対して、45重量%程度（特に30～45重量%程度）まで高濃度溶液とすることができる。なお、本明細書で用いる「不揮発分濃度」とは、実施例に記載の方法により測定された濃度を意味する。高濃度のモノマ混合溶液を用いることにより、重合反応が迅速に進行し成形時間の短縮が図れる。また、容易に膜厚のあるフィルムを製造することができ、使用する溶媒の量が少ないためコストが抑えられ溶媒の蒸発除去が簡便になる。

【0057】

なお、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、上記モノマ混合溶液中にイミダゾール系化合物（2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール）、界面活性剤（フッ素系界面活性剤等）等の添加剤を加えてもよい。

【0058】

また、半導電管状PIフィルムの製造には、モノマ混合溶液に、カーボンブラックが分散された半導電性のモノマ混合溶液を用いる。モノマ混合溶液へのCB粉体の混合方法は、攪拌等の公知の方法を用いればよく特に制限はない。この攪拌の場合、ボールミルを使うのが良く、これによりCBが均一に分散された成形用の半導電性モノマ混合溶液が得られる。

【0059】

カーボンブラックの使用量は、上述した様に、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量100重量部に対し1～35重量部、好ましくは5～25重量部が用いられる。

【0060】

無端管状ポリイミドフィルムの製造方法

次に、前記調製されたモノマ混合溶液又は半導電性のモノマ混合溶液を使った管状PI

フィルムの成形手段について説明する。以下、モノマ混合溶液を用いた成形手段について説明するが、半導電性のモノマ混合溶液を用いた成形手段も同様に実施できる。

【0061】

この成形手段は、回転ドラムを使う回転成形方法が採用される。まずモノマ混合溶液を回転ドラムの内面に注入し、内面全体に均一に流延する。

【0062】

注入・流延の方法は、例えば停止している回転ドラムに、最終フィルム厚さを得るに相当する量のモノマ混合溶液を注入した後、遠心力が働く速度にまで徐々に回転速度を上げる。遠心力でもって内面全体に均一に流延する。或いは注入・流延は遠心力を使わなくてもできる。例えば、横長のスリット状のノズルを回転ドラム内面に配置し、該ドラムをゆっくりと回転しつつ、（その回転速度よりも速い速度で）該ノズルも回転する。そして成形用のモノマ混合溶液を該ノズルから該ドラム内面に向って全体に均一に噴射する方法である。

【0063】

尚、いずれの方法も回転ドラムは、内面が鏡面仕上げされ、両端縁には、液モレ防止のためのバリヤーが周設される。該ドラムは、回転ローラ上に載置し、該ローラの回転により間接的に回転が行われる。

【0064】

また加熱は、該ドラムの周囲に例えば遠赤外線ヒータ等の熱源が配置され外側からの間接加熱が行われる。また該ドラムの大きさは、所望する半導電管状PIフィルムの大きさにより決まる。

【0065】

加熱は、ドラム内面を徐々に昇温し、まず100～190℃程度、好ましくは110℃～130℃程度に到達せしめる（第1加熱段階）。昇温速度は、例えば、1～2℃/min程度であればよい。上記の温度で30～120分維持し、およそ半分以上の溶剤を揮発させて自己支持性のある管状フィルムを成形する。イミド化を行うためには280℃以上の温度まで達する必要があるが、最初からこのような高温で加熱するとポリイミドが高い結晶化を発現し、CBの分散状態に影響を与えるだけでなく、強靱な被膜が形成されないなどの問題がある。そのため、第1加熱段階として、せいぜい上限温度を190℃程度に抑え、この温度で重縮合反応を終了させて強靱な管状PIフィルムを得る。

【0066】

この段階が終了したら次に第2加熱段階としてイミド化を完結するため加熱を行うが、その温度は280～400℃程度（好ましくは300～380℃程度）である。この場合も、第1加熱段階の温度から一挙にこの温度に到達するのではなく、徐々に昇温して、その温度に達するようにするのが良い。

【0067】

なお、第2加熱段階は、無端管状フィルムを回転ドラムの内面に付着したまま行っても良いし、第1加熱段階を終わったら、回転ドラムから無端管状フィルムを剥離し、取出して別途イミド化のための加熱手段に供して、280～400℃に加熱してもよい。このイミド化の所用時間は、通常約2～3時間程度である。従って、第1及び第2加熱段階の全工程の所要時間は、通常4～7時間程度となる。

【0068】

かくして本発明の非導電性（又は半導電性）PIフィルムが製造される。このフィルムの厚みは特に限定はないが、通常30～200 μ m程度、好ましくは60～120 μ m程度である。特に、電子写真方式の中間転写ベルトとして用いる場合は、75～100 μ m程度が好ましい。

。

【0069】

半導電性PIフィルムの場合、このフィルムの半導電性は、体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）（VR）と表面抵抗率（ Ω/\square ）（SR）との両立によって決まる電気抵抗特性であり、この特性は、CB粉体の混合分散により付与される。そしてこの抵抗率の範囲は、基本的に

は該CB粉体の混合量によって自由に変えられる。本発明のフィルムにおける抵抗率の範囲としては、 $VR: 10^2 \sim 10^{14}$ 、 $SR: 10^3 \sim 10^{15}$ であり、好ましい範囲としては、 $VR: 10^6 \sim 10^{13}$ 、 $SR: 10^7 \sim 10^{14}$ が例示できる。これらの抵抗率の範囲は、上述のCB粉体の配合量を採用することにより容易に達成することができる。なお、本発明のフィルム中におけるCBの含有量は、通常5～25重量%程度、好ましくは8～20重量%程度となる。

【0070】

本発明の半導電性PIフィルムは、極めて均質な電気抵抗率を有している。すなわち、本発明の半導電性PIフィルムは、表面抵抗率SR及び体積抵抗率VRの対数換算値のバラツキが小さいという特徴を有し、それぞれフィルム内全測定点の対数換算値の標準偏差が0.2以内、好ましくは、0.15以下である。

【0071】

本発明の半導電性PIフィルムはその優れた電気抵抗特性等の機能によって、その用途は多岐にわたる。例えば、帯電特性を必要とする重要な用途として、カラー複写機、カラープリンター等の電子写真方式の中間転写ベルト等が挙げられる。該ベルトとして必要な半導電性（抵抗率）は、例えば $VR 10^9 \sim 10^{12}$ 、 $SR 10^{10} \sim 10^{13}$ であり、本発明の半導電性無端管状PIフィルムを好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0072】

本発明は、前記の通り構成されているので、次のような効果を奏する。

【0073】

特定組成からなるポリイミドのモノマ原料と回転成形手段との組合せによって、直接無端管状ポリイミドフィルムを得ることができるようになった。

【0074】

従来のポリアミド酸を経由する無端管状ポリイミドフィルムの製造に対して、大幅な時間短縮が図れるようになった。これは時間の短縮のみではなく、工程管理の大幅な合理化と共に、より安定した品質の該フィルムが得られることにも繋がった。

【0075】

得られた無端管状ポリイミドフィルムは、更なる各種用途に多用されるようになり、中でも半導電無端管状フィルムは、例えばカラー複写機、カラープリンター等の電子写真方式の中間転写ベルトとして、より一層有効に使用されるようにもなった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0076】

次に比較例と共に、実施例によって更に詳述する。

【0077】

尚、本例で云う降伏強度（降伏点応力）、破断強度、体積抵抗率（VR）、表面抵抗率（SR）及び不揮発分濃度は、次の通り測定された値である。

<降伏強度（MPa）（ σ_Y と略す。）及び破断強度（MPa）（ σ_{cr} と略す。）>

各例で得られたフィルムを幅5mm、長さ100mmにカットし、これを試験片として一軸引張試験機（株式会社 島津製作所製 オートグラフ）にて、引張スパン40mm、ひずみ速度200mm/分で測定した。記録されたS—Sカーブ曲線から σ_Y 及び σ_{cr} とを読み取った。

【0078】

この降伏強度と破断強度とは、ベルトとしての材料設計において、重要な強度因子であり、少なくとも降伏強度は120MPa必要とされる。実装中に負荷される場合の応力にて塑性変形（伸びによる寸法変化）があってはならないからである。

【0079】

又、破断強度は、降伏強度より大きいことも必要で、ベルト回転の耐寿命（タフネス）に寄与する。この目安として少なくとも $\sigma_{cr}/\sigma_Y = 1.10$ 以上必要とされる。

<VR及びSR>

得られた管状フィルムを長さ400mmにカットしたものをサンプルとして、三菱化学株式会社製の抵抗測定器“ハイレスタIP・HRブローブ”を使って、幅方向に等ピッチで5カ所と縦（周）方向に8カ所の合計40ヶ所について各々測定し、全体の平均値で示した。

【0080】

尚、VRは電圧100V印加の下、10秒経過後に、SRは電圧500V印加の下、10秒経過後に測定した。

<不揮発分濃度>

試料（モノマ混合溶液等）を金属カップ等の耐熱性容器で精秤し、この時の試料の重量をAgとする。試料を入れた耐熱性容器を電気オーブンに入れて、120℃×12分、180℃×12分、260℃×30分、及び300℃×30分で順次昇温しながら加熱、乾燥し、得られる固形分の重量（不揮発分重量）をBgとする。同一試料について5個のサンプルのA及びBの値を測定し（n=5）、次式（I）にあてはめて不揮発分濃度を求めた。その5個のサンプルの平均値を、本発明における不揮発分濃度として採用した。

【0081】

$$\text{不揮発分濃度} = B/A \times 100 (\%) \quad (I)$$

実施例 1

2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル（1モルの2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と2モルのメチルアルコールとの反応物でハーフエステル）716.0g（2.0モル）と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル400.0g（2.0モル）とを1540gのNMP溶媒の中に常温で混合し均一に溶解した。この溶液は不揮発分濃度34.6重量%で、溶液粘度約250mPa・sであり、実質的に重縮合反応はなく、モノマ状態で安定した溶液となっていた。以下これを非対称性モノマ溶液Aと呼ぶ。

【0082】

一方3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジメチルエステル（1モルの3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と2モルのメチルアルコールとの反応物でハーフエステル）716.0g（2.0モル）と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル400.0g（2.0モル）とを1540gのNMP溶媒の中に常温で混合し均一に溶解した。この溶液は不揮発分濃度34.6重量%で、溶液粘度約250mPa・sであり、実質的に重縮合反応はなく、モノマ状態で安定した溶液となっていた。以下これを対称性モノマ溶液Bと呼ぶ。

【0083】

そして、前記非対称性モノマ溶液Aと対称性モノマ溶液Bとを表1に示したEX・1とEX・2に記載する各々の量比で、フッ素系界面活性剤（株式会社トーケムプロダクツ製EF-351）0.037重量%（対不揮発分）と共に、両者を十分に混合し脱泡を行った。これを各々の成形用モノマ溶液として、この各々の該溶液の中から所定量を採取し、回転ドラム内に注入し、次の条件で各々成型した。

【0084】

回転ドラム・・・内径100mm、幅530mmの内面鏡面仕上げの金属ドラムが2本の回転ローラ上に載置され、該ローラの回転とともに回転する状態に配置した。

【0085】

成型用モノマ溶液Cの注入量・・・45.9g

加熱温度・・・該ドラムの外側面に遠赤外線ヒータを配置し、該ドラムの内面温度が170℃に制御されるようにした。

【0086】

まず回転ドラムが停止した状態で、45.9gの各同の該モノマ溶液を該ドラム底面に均一に注入した。その後、直ちに回転を開始し徐々に速度を上げて、24rad/sに達して、内全面に均一に流延して、加熱を開始した。加熱は徐々に昇温して170℃に達して、その温度で90分間その回転を維持しつつ加熱した。

【0087】

90分間の回転・加熱が終了したら常温に冷却し、そのまま回転ドラムを離脱して熱風滞留式オープン中に静置してイミド化のための加熱を開始した。この加熱も徐々に昇温しつつ350℃に達した。そしてこの温度で、30分間加熱したら、常温に冷却して該ドラム内面に形成された管状PIフィルムを剥離し取出した。各例での結果は、表2に記載した。

【0088】

【表1】

EX-NO	非対称性モノマ溶液Aと 対称性モノマ溶液Bとの 重量比		非対称性モノマ溶液Aと 対称性モノマ溶液Bとの モル%		原料モノマ 100重量部に 対するCB粉 体量(重量 部)
	溶液A	溶液B	溶液A	溶液B	
実施例1	1	200	200	50	0
	2	80	320	20	0
比較例1	3	280	120	70	0
	4	40	360	10	0
	5	0	200	0	0
	6	200	0	100	0
実施例2	7	200	200	50	8.33
	8	280	120	70	8.33
比較例2	9	40	360	10	8.33

【0089】

【表 2】

	EX・NO	フィルム △厚さ (μm)	σ_y (MPa)	σ_{cr} (MPa)	σ_{cr}/σ_y	VR($\Omega\cdot\text{cm}$)	SR(Ω/\square)	備考
実施例 1	1	85	132.5	147	1.11	2.8×10^{14}	1.0×10^{16}	
	2	85	145	172.5	1.19	同上	同上	
比較例 1	3	85	123.5	123.5	1	同上	同上	
	4	-	-	-	-	-	-	脆くて測定不能
	5	-	-	-	-	-	-	脆くて測定不能
実施例 2	6	85	116	117.5	0.99	2.8×10^{14}	1.0×10^{16}	
	7	85	131	144.5	1.1	3.0×10^{10}	1.4×10^{12}	
	8	85	119.5	120	1	4.2×10^{10}	5.0×10^{12}	
比較例 2	9	-	-	-	-	-	-	脆くて測定不能

比較例 1

実施例 1 の非対称性モノマ溶液 A と対称性モノマ溶液 B とを使って、表 1 に示した EX・3～6 に記載する各々の量比で混合する以外は、該例と同一条件で各々に成形、イミド化し、回転ドラムから剥離し、取出して測定した。各々の場合の結果は表 2 に記載した。

【0090】

実施例 2

実施例 1 での非対称性モノマ溶液 A と対称性モノマ溶液 B とを使って、表 1 に示した EX・7 に記載する量比で、該例と同様にまず均一に混合した後、この中に CB 粉体 (pH 3、粒径 23 nm) 14.0 g (全モノマ合計量 100 重量部に対して 8.33 重量部) 添加し、ボールミル機で十分に混合分散し、最後に脱泡した。これを成形用半導電性モノマ溶液とした。該半導電性モノマ溶液中の不揮発分濃度は 36.8 重量%であり、該不揮発分中

のCB濃度は9.19重量%であった。

【0091】

そして該溶液から45.9 g採取して、これを実施例1と同様に回転ドラム内に注入し、同様条件で成形した後、イミド化した。得られたイミド化フィルムを回転ドラムから剥離し、取出して測定した。結果は表2に記載した。

【0092】

比較例2

実施例1の非対称性モノマ溶液Aと対称性モノマ溶液Bとを使って、表1に示したEX・8、9に記載する各々の量比で、該例と同様にまず均一に混合した後、各々この中に実施例2と同様に、CB粉体を全モノマ合計量100重量部に対して8.33重量部を添加し、ボールミル機で十分に混合分散し、最後に脱泡した。これを成形用半導電性モノマ溶液とした。該半導電性モノマ溶液中の不揮発分濃度は36.8重量%であり、該不揮発分中のCB濃度は9.19重量%であった。

【0093】

そして該液Aと液Bとから各45.9 g採取して、これを実施例1と同様に回転ドラム内に注入し、同様条件で成形した。イミド化後回転ドラムから剥離し、取出して測定した。各々の場合の結果は表2に記載した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、従来のポリアミド酸溶液を経て管状ポリイミドフィルムを成形する方法に替えて、芳香族テトラカルボン酸及び芳香族ジアミン成分からなる実質的モノマの状態の原料溶液を、回転成形機の回転ドラム内に直接供給して、実質的に1工程によって簡便且つ経済的に無端状（繋目なし）の非導電性又は半導電性の無端管状ポリイミドフィルムを成形する方法を提供する。

【解決手段】 非対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル15～55モル%と対称性芳香族テトラカルボン酸又はそのエステル85～45モル%とからなる芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とが略等モル量で混合されてなる実質的モノマ状態の混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする無端管状ポリイミドフィルムの製造方法、該モノマ状態の混合溶液に、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分の合計量100重量部に対し1～35重量部のカーボンブラックが分散された半導電性のモノマ混合溶液を、回転成形法にて管状物に成形し、加熱処理してイミド化することを特徴とする半導電性無端管状ポリイミドフィルムの製造方法、並びに、該フィルムの電子写真方式の中間転写ベルトとしての用途に関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 1 2 1 6 6
受付番号	5 0 4 0 0 5 8 5 2 4 8
書類名	特許願
担当官	岩谷 貴志郎 7 7 4 6
作成日	平成 1 6 年 4 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【手数料の表示】

【納付金額】 16,000円

特願 2 0 0 4 - 1 1 2 1 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 3 3 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	京都府綾部市青野町膳所 1 番地
氏 名	グンゼ株式会社



特願 2 0 0 4 - 1 1 2 1 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社